

5

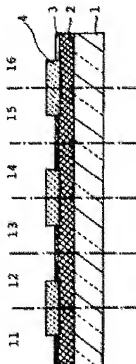
MANUFACTURE OF SILVER/SILVER HALIDE ELECTRODE

Veröffentlichungsnummer JP58102146
Veröffentlichungsdatum: 1983-06-17
Erfinder: KUBODERA KIKUO; KONDOU ASAJI
Anmelder: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Klassifikation:
- Internationale: G01N27/30; G01N27/30; (IPC1-7): G01N27/30
- Europäische: G01N27/30
Anmeldenummer: JP19810201067 19811214
Prioritätsnummer(n): JP19810201067 19811214

Datenfehler hier melden

Zusammenfassung von JP58102146

PURPOSE: To simply and rationally manufacture electrodes by using a polymer composition which has resist property as a resist film against the processing with an oxidizer. **CONSTITUTION:** In manufacturing silver/silver halide electrodes, a polymer composition 3 having resist property against the oxidizing processing is used as a coating material (resist film) when partially covering a silver layer 2 which serves as an electric contact part under the oxidizing processing. The composition 3 has such property as superior in chemical resistance and water solubility, high-resistant against the followed oxidizing and halogenation processing, and not imparting the oxidizing function of the oxidizer. Further, since the resist film made of the composition 3 has a suitable adhesiveness, it becomes possible to avoid unexpected separation during the electrode manufacturing processes inclusive of the pre-processing, so that the coated portion can be completely protected from the oxidizing and halogenation processing.



Daten sind von der esp@cenet Datenbank verfügbar - Worldwide

5)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-102146

⑤ Int. Cl.²
G 01 N 27/30

識別記号

庁内整理番号
7363-2G

③ 公開 昭和58年(1983) 6月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

④ 銀 / ハロゲン化銀電極の製造方法

⑥ 発 明 者 近藤朝士

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

⑦ 特 願 昭56-201067

⑧ 出 願 昭56(1981)12月14日

⑨ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

⑩ 発 明 者 窪寺喜久雄

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

南足柄市中沼210番地

⑪ 代 理 人 弁理士 砂川五郎 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

銀 / ハロゲン化銀電極の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) レジスト膜で銀を部分的に被覆し、ついで前記部分的に被覆された部分を含めて銀表面全体をハロゲン陰イオンの存在下酸化剤で処理した後、前記レジスト膜を除去することからなる銀 / ハロゲン化銀電極の製造方法において、前記レジスト膜として酸化剤による処理に対してレジスト性を有するポリマー組成物を使用することを特徴とする銀 / ハロゲン化銀電極の製造方法。
- (2) 該ポリマー組成物が塩化ビニル又は塩化ビニリデンのホモポリマーあるいはコポリマーである特許請求の範囲(1)に記載の方法。
- (3) 前記酸化剤が $K(CrO_4)$ 、 $K_2(F_2(3+)(CN)_2)$ 、 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 NH_4VO_3 、 $(NH_4)_2(C_2(4+)(NO)_2)$ 、または

$Fe(3+)_2(OOC-COO)_2$ である特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の方法。

- (4) 前記銀が支持体の上に被覆された層である特許請求の範囲(1)ないし(3)に記載の方法。

- (5) 前記レジスト膜がストライプ状に前記銀層の上に被覆された層である特許請求の範囲(4)に記載の方法。

- (6) 前記ポリマー組成物が被覆耐蝕性を有するものである特許請求の範囲(1)ないし(3)に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は銀 / ハロゲン化銀電極の製造方法に関し、詳しくは電気化学端子部として作用する部分の銀表面の被覆に被覆耐蝕性を有するレジスト膜 (レジストマスクともいう) を使用する銀 / ハロゲン化銀電極の製造方法に関する。

本明細書では「電極」は「半電極」または「単極」と同じ意味を授けらる。

イオン性溶液中の電解質の濃度を測定する為、に電気化学電位が広く使用されている。

このような測定を行なう典型的な装置には次に掲げる(1)、(2)及び(3)が含まれる。

(1) A. クロリド又はブロミドのようなハロゲン化合物陰イオン(ヘライドイオン)の測定に有用な金属/金属ヘライド電極か又は、

B. 金属塩のアニオンがヘライド以外である場合、ヘライド以外のイオンの測定に有用な照合電極

のいずれかであり得る金属/金属塩電極；

(2) 電解質(即ち金属塩のアニオンを含む第二の塩)と接触する照合電極を含む対照電極；及び

(3) イオン流動体(ionosphere)、担体溶液及び潤水性バインダ含有膜により被覆された対照電極を含むイオン選択性電極。

対照電極とイオン選択性電極とが、分析すべき溶液と同時に接触すると、それらは協働して電気化学電池を構成し電位が生じる。この電位の測定により溶液中のイオン濃度が決定される。

このような方法により金属製銀層で被覆し、この銀層全体を、酸化剤か又はハロゲン化銀乳剤で処理し、次いで乾燥することにより対照電極を製造する。このようにして銀層表面をハロゲン化銀に転換するか又はハロゲン化銀により被覆する。この層を乾燥した後、電解質と潤水性バインダを含む電解質層で被覆する。こうして得られた対照電極は液体が全体の銀層、ハロゲン化銀層及び電解質層で順次被覆された構成となる。この電極に更にイオン選択層を被覆するとイオン選択電極が得られる。電気的接続端子(プローブ)を削り通して銀層と接触させると電気的回路が完成する。

このように方法によってイオン選択電極が得られるが、プローブをハロゲン化銀層に強制的に押し入れて銀層との接触を図らなければならないので、プローブと銀層との電気的接触は必ずしも良好とはいえない。

これらの欠点を改良しようと試みて、尤と

イオン選択性電極と共に用いる、このような対照電極はいくつか知られているが、非常に一般的に用いられるものは、 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{XMC}_4^{\ominus}$ (XMC_4 は Cl^{\ominus} 濃度が既知の溶液を示す)として表わすことができる。既知のクロリド濃度水溶液に浸して塩化銀の被覆を形成した銀線(ワイヤ)状電極も知られている。

金属/金属塩電極の金属塩層は、一般に適当なアニオンの存在下で金属基体と酸化剤とを接触させ金属基体上に被覆を形成することにより設けられる。対照電極の場合には、電解質層で照合電極を被覆するに先立ってこの操作を行なう。

西ドイツ特許公開公報(OLS)2722617(米国特許第4214968号、特開昭52-142584、「Research Disclosure」#15767(1977年5月))には、次のようにして対照電極を製造すると記載されている。即ちポリエチレンテレフタレートのような支持体を、メッキ法

えば、

「Research Disclosure」誌論文#18729(1979年11月号)や特開昭56-33537号には、ニッケル、クロムまたはニッケルとクロムとの合金で銀を一部被覆し、ヘライドイオンの存在下で部分的に被覆された銀表面を酸化剤により金体的に処理する方法が提案されている。また同様な方法として特開昭56-71891にはパラジウムまたはインジウムで銀の一部を被覆する方法も提案されている。

この方法によれば、未被覆エリアにおいて酸化銀層(すなわちハロゲン化銀層)が形成される間、前記金属によって被覆されたエリアは酸化処理に対して保護された状態となる。それ故ハロゲン化銀層による妨害を受けることなく、金属被覆と直接電気的接触を行なうことができる。

これらのいづれも蒸着を利用する方法は、電気的接続端子として作用するに必要な部分

の銅を露出した状態において電極を製造し得るという点でたしかに優れた方法ではあるが、複雑な工程を要し製造コストは相当高くなる。また、前記方法に用いられる金属のうち、蒸着のしやすさ、電位ドリフトの少なさ、さらに金属としての安定性から考えると最も好ましい金属はインジウムであることが明らかになったが、このインジウムは蒸着されたときにその表面が引張りに対して弱いという欠点のあることがわかった。そこでインジウムに代るものとして酸化インジウムあるいは酸化スズを蒸着用金属として用いる方法が提案された(特願昭56-126163)。⁰⁰この方法においてはインジウムを使用する場合の欠点は改善されているが、蒸着を利用する方法が本来もっている工程の煩雑さという点はさらに顕著の余地がある。

「Research Disclosure」誌 # 14445 には、電気的接点部分だけ銅層を露出させるために酸化剤から銅を保護することができる

使用することを特徴とする。すなわち、本発明はレジスト膜で銅を部分的に被覆し、ついで前記部分的に被覆された部分を包めて銅表面全体をハロゲン陰イオンの存在下酸化剤で処理(酸化・ハロゲン化処理)した後、前記レジスト膜を除去することからなる銅/ハロゲン化銅電極の製造方法において、前記レジスト膜として該酸化剤による処理に対してレジスト性を有するポリマー組成物を使用することを特徴とする銅/ハロゲン化銅電極の製造方法である。

本発明の製造方法において銅の部分的被覆のために使用されるポリマー組成物は、耐薬品性、(耐アルカリ性、耐酸性、耐酸化性)、水性にすぎず、ひきつぎを行われる酸化・ハロゲン化処理に侵されることがなく、もちろん酸化剤の酸化能力を損うことがない。また、ポリマー組成物からなるレジスト膜は適度の密着性を有するので、前記処理を始めとする電極製造操作中に銅の剥離を生じることがなく、被覆部分は完全に酸化・ハロゲン化処理から保護される。

がアルカリ薬品で除去し得るレジストマスクにより必要な部分をマスクしておき、酸化処理を施したのち該レジストマスクをアンモニアなどのアルカリで処理して除去する方法が記載されている。この方法を採用すれば蒸着工程の煩雑さという短点は解消するが、レジストマスクの除去に必要なアルカリ薬品の使用による環境汚染や環境衛生の悪化という新たな問題が生じてくる。

本発明者らは前記公知技術の欠点を除去するために鋭意研究を重ねた結果、蒸着技術によることなくあるいは何ら腐蝕性の薬品を使用することなく非常に簡単な方法で目的とする銅/ハロゲン化銅電極を製造することができた。

本発明による銅/ハロゲン化銅電極製造方法は、酸化処理に対して電気的接点部となる銅層の一部を部分的に被覆するに限り、酸化処理に対してレジスト性を有するポリマー組成物を被覆材料(レジスト膜という)として

さらに、ポリマー組成物のレジスト膜は同時に適度の剥離性をも有しており、酸化・ハロゲン化処理に対する保護膜としての機能を全うした後では物理的に剥がすことにより簡単に除去することもできる。

このような性状をもったレジスト膜が銅/ハロゲン化銅電極の製造に有用であることは従来全く知られていなかった。公知技術においては製造コストが高つくことを承知の上で蒸着技術に頼らざるを得なかったし、又、レジスト膜を採用するにしてもレジスト膜の除去の際に環境汚染のおそれがあるアルカリ薬品の使用を余儀なくされていた現状を考慮すると、本発明の好ましい形態に示されるように、ポリマー組成物が有する被覆剥離性を利用するだけで簡単にしかも合理的な効果を得ることができ本発明の方法は非常に有用である。

前記レジスト膜として使用されるポリマー組成物は銅の酸化剤に対してレジスト性を有するものであれば特に限定されないが、特に有用な

ものはさらに被膜として剝離し得る性状をそなえているものであり、例えば、塩化ビニル又は塩化ビニリデンを主成分とするポリマー組成物希釈である。ここにいうポリマーはホモポリマー及びコポリマー双方を意味する。

コポリマーは塩化ビニル又は塩化ビニリデンを少なくとも全体の50モル％、好ましくは少なくとも80モル％含み、これと共重合し得るモノマー、例えば、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、マレイン酸エステル、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ビニルエーテルからなる。また塩化ビニル-塩化ビニリデンコポリマーは両モノマーの含有率の広い範囲にわたって用いることができるが、概して塩化ビニリデンの含有量が約5モル％から約50モル％の範囲が好ましい。

ポリマーの分子量は一般に約2千〜約20万の範囲であり、特に約3千〜約10万の範囲のものが好ましい。

本発明のレジスト膜として使用されるポリマ

ー組成物（液状レジスト）は主として前記ポリマー及びその希釈剤よりなる。

希釈剤として好ましく用いられるのは有機溶剤、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレンやケトン系の溶剤（メチルエチルケトン、など）、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルローアミルケトン、テトラヒドロフラン、脂肪族エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、ハロゲン化炭化水素（ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼンなど）など、およびこれらの混合物である。

ポリマー組成物には更に適量顔料を添加して彩色し、被保護面が肉眼で確認できるようにすると製造工程中の作業に好都合である。例えばフタロシアニンブルー、C.I.ソルベントブルー36（C.I.#61551）、C.I.ソルベントブルー14（C.I.#61555）やミタロリスブルーを添加すれば青色のC.I.ソルベントレッド4（C.I.#12170）、C.I.ソルベントレッド24（C.I.#26105）

やミタロリスレッドを用いる場合には赤色の被膜を得ることができる。

上記ポリマー組成物はポリマーの種類と分子量、ポリマーの組成、共重合比、使用量、所望により加えられる可塑剤や他のポリマー等を含めることにより、密着力を特に強くしたりあるいは逆に弱めたり、あるいは被膜強度をさらに大きくしたり、乾燥時間を目的に応じて早くしたり遅くしたりなど、種々の調節を行うことができる。

本発明においてポリマー組成物のレジスト膜の厚さは1μmから100μm、好ましくは3μmから50μmの範囲である。

次に本発明に使用されるポリマー組成物の代表的処方例を示す。

成 分	処方例(1)	処方例(2)
ポリビニルクロリド	20重量部	20重量部
トルエン	38.2 "	3.7 "
メチルエチルケトン	40.0 "	41.5 "
エポキシ樹脂	1 "	1 "
顔 料	0.8 "	0.5 "

以上の処方例のほか、フロンマスタMA-1[®]、同MA-1B[®]、MA-60[®]（いずれも古塵産業株式会社製）として市販されているポリマー組成物は被膜剥離性をもっているため、その除去に際しては単に物理的に剝離するだけでよく本発明の目的には適しており、フロンマスタMA-1[®]は特に好ましく用いられる。

フロンマスタMA-1[®]は次のような物理特性を有する。

試験項目	測定値	備考
粘度 η 9.30℃	276 cps	B 凝結度計
乾燥時間 15℃	指 触 7 min	銅板上塗布
"	完 全 1 H	皮膜厚 0.1mm
70℃	10 min	
皮膜の比重	1.35	
耐熱性 100℃	25 H	鉄板上塗布
		皮膜厚 0.1mm
		360°屈曲亀裂
		発生まで
圧縮力 20℃	1.23 kg/cm ²	皮膜厚 0.1mm
伸 び	130 %	
体積抵抗 30℃	$6.97 \times 10^{12} \Omega$	

フロンマスクは耐薬品性にもすぐれており、酢酸、重クロム酸、塩酸、硝酸、苛性ソーダ等の化学薬品に対して常温 7 日間浸漬あるいは 60℃、24 時間浸漬テストで何らの変化もみられない。

マスクに使用したレジスト膜を除去するには、用いたレジスト膜組成物の性状に応じて自体公

法 (electroless deposition)、ハロゲン化銀を真空蒸着等により支持体の表面に層として付着被覆し、ついで全面露光および現像処理する写真処理工程により銀層を形成する方法、真空蒸着により支持体の表面に銀層を被覆する方法など公知の方法により行なうことができる。銀層の厚さは約 350 nm 以上、好ましくは約 400 nm 以上である。棒状、線状、針状の銀の場合はその直径は約 0.2 mm 以上、好ましくは約 0.3 mm 以上である。

次いで、上記の如く用意された銀の表面の一部所定部分を、液状レジストの刷毛塗り、スプレー塗布、あるいは液状レジストのディップ槽への浸漬など公知の方法により液状レジストで被覆する。液状レジストは銀の一部分のみへ適用し、残余の部分には被覆しないで銀の表面を露出せしめる。

露光処理が長時間にわたるときはその時間に応じて 2~3 回液状レジストの塗布を繰返すのが好ましい。塗布されてレジストマスク (膜)

知の方法により行なり。たとえば、前出棒状剤として使用した溶剤等により溶解除去してもよいし、被膜剥離性を有する組成物を用いた場合には後記する如く単に物理的に剥離してもよい。以下本発明の電極製造方法について詳細に説明する。

本発明に用いることができる銀は自己支持性であるかまたは支持体の表面に設けられた層として被覆するかのいずれかとして行うことができる。自己支持性の銀の例として、棒状、線 (ワイヤ) 状、針状、シート状の銀材料がある。支持体の表面に設けられた銀層を用いる場合、支持体は電気絶縁性であるのが好ましい。支持体の例としてガラス、紙、ポリマー (例、ポリエステルポリマーとしてポリエチレンテレフタレート、ビスフェノール A のポリカルボネート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート) のシートまたはフィルムがある。

銀層は銀化合物から銀鏡反応により支持体の表面に金属銀を析出させる方法、無電解メッキ

となる液状レジストは天候の状況や塗膜の厚さなどにより多少の相違はあるが、約 20 分ないし 1 時間程度で自然乾燥する。

好ましい一態様においては、銀層又は銀シートの表面にレジストマスクの塗膜をストライプ (横又は筋) 状に設ける。

レジストマスクの層は非常に薄くすることができる。たとえば 0.1 μm 厚のレジストマスク薄膜でさえも銀と酸化剤との反応を防ぐことが見出された。このような事実は本発明者のまったく予期できなかったことであつた。しかし、レジストマスク層を剥離除去するには約 1 μm 以上の厚さが好ましいことが判明した。

レジストマスクの膜により、その下に位置する銀が酸化剤と反応することを妨げられ、従つて銀イオンを生成するのが阻止される。

次いで部分的に被覆された銀全体を、非被覆銀上にハロゲン化銀層を形成する酸化剤 (及び酸化剤にハライドイオンが含まれない場合はハライドイオン) 含有組成物で被覆又は処理する

ことによりハロゲン化銀層を形成させる。ローレル被覆、浸漬、積層又はブラッシュ被覆のような慣用方法により、酸化剤を銀へ適用することができる。酸化剤は酸化剤含有液（たとえば塩酸）のような溶液中に存在させることができる。

有用な酸化剤には、 $KCrO_4$ 、 CrO_3 、 K_2O_2 、 $(F_3O)_2(CN)_2$ 、 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 NH_4VO_3 、 $(NH_4)_2(C_2O_4)(NO_3)_2$ 、および $F_3O(3+)$ 、 $(OOC-COO)_2$ がある。好ましい酸化剤は $KCrO_4$ 、 CrO_3 、 $K_2Cr_2O_7$ 、及び $K_2(F_3O(3+)(CN)_2)$ である。酸化剤を組み合わせても用いることもできる。

「Handbook of Chemistry and Physics」、50th Edition The Chemical Rubber Company、1969年発行、第D109-114頁に、本発明に有用な酸化剤に関して更に詳しく記載されている。

用いる酸化剤の量は生成させるハロゲン化銀

層の厚さに依存して可変であるが、好ましくは適用量は $0.01 \sim 2.0 g/cm^2$ である。ハロゲン化銀層として形成させるハロゲン化銀としては塩化銀、碘化銀、灰化銀がある。

酸化・ハロゲン化処理が完了した後、レジストマスクの膜を剥離して除去する。レジストマスクを剥がす場合には、レジストマスクの乾燥後、レジストマスク膜の適当な部分に粘着剤または底圧接着剤層を有する接着テープ等を貼着して接着テープごと引きはがすか、小刀などの先でレジストマスク膜の適当な部分を剥ぎ起し、その部分を指先きでつまんで引きはがすといふ。レジストマスク膜は酸化処理部分、未処理部分のいずれも傷つけることなくきれいに剥離する。

本発明の方法は、従って、第1図に見られるように、典型的な電極製造操作のための次の工程を含む。即ち、ポリエチレンテレフタレート支持体/上に真空蒸着した銀層2の上に粉末レジストをストライプ状に被覆して層3を形成させ、ついでハライドイオンの存在下で酸化剤

で処理してハロゲン化銀層4を銀層の未保護エリアのみに形成させ、次いでレジストマスク層3を剥離する工程からなる。

その後必要に応じて銀/ハロゲン化銀層の接触領域とレジストマスク層で被覆された銀層領域（電気接続端子部分）を含む部分を切断して銀/ハロゲン化銀電極が得られる。

ハロゲン化銀の生成した領域を、ナトリウム、カリウム、 CO_3^{2-} 、 $(HCO_3)^-$ およびその他のイオン限定のためのイオン液体含有膜もしくはハライドイオン透過性のポリマー層で被覆することによりイオン選択性電極を得ることができる。このとき前記の膜層とハロゲン化銀層の間に金属塩電解質層を設けてもよい。金属塩電解質層は親水性バインダを含みうる。典型的にはバインダ及び塩はそれらの両者の溶液として用いる。好ましい鹽様は、金属塩電解質のイオンの一つは、イオン選択性電極により検出することを目的とするイオンである。たとえば不溶性金属塩として $AgCl$ を用いる、カ

リウムイオン選択性電極では、塩化ナトリウムを使用することもできるけれども、塩化カリウムを用いる方が望ましい。同様の構成におけるナトリウムイオン決定については、塩化ナトリウムが有用であろう。このように、塩は一般に水溶性であり、そして金属塩層の組成に依存して、アンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びその混合物から選んだカチオン、並びにハライド、カルボネート、硫酸含有アニオン又は電極が応答するその他の適当なアニオンを有する。

金属塩電解質のバインダは、電解質層の塩及び存在する場合には溶媒と相溶性である、親水性連続粘性層の形成に適する親水性物質であってよい。この型の好ましい物質は、ポリビニルアルコール、ゼラチン、アガロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリ（ヒドロキシエチルアクリレート）、ポリ（ヒドロキシエチルメタクリレート）、及びポリアクリル酸のような親水性の天然及び合成フィルム

形成性ポリマーである。特に好ましいものは、ゼラチン（特に脱イオン化ゼラチン）、アガロース、ポリビニルアルコール及びポリ（ヒドロキサンエチルアクリレート）のような親水性コロイドである。

Cl^{\ominus} 及び Br^{\ominus} のようないオンを直接決定するのに用いる銀/ハロゲン化銀電極の場合には、電解質層は必要でない。 H^{\oplus} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{\ominus} 等を決定する為のイオン選択性電極に関しては、塩化銀層上に被覆するべき組成物には一般に、金属塩 0.1~7.5 g/㎡及び親水性バインダ 0.5~1.0 g/㎡が含まれる。塩濃度は層中のバインダの30~50重量%であるのが好ましい。被覆組成物にはその他の添加剤、たとえばサポニン、p-イソノニルフェノキシポリエトキシエタノールに代表される非イオン性界面活性剤のような界面活性剤、並びにリン酸塩及び硫酸塩のような緩衝剤も含まれる。

ポリマーバインダ及び金属塩電解質の適当な濃度はポリマー及び塩の性質に大いに依存する。

前記対照電極は乾式操作イオン選択性電極に有用であり、これにはイオン液体含有イオン選択性層が必要である。

乾燥操作電極はO.L.S. 2, 722, 617等に記載されており、そして金属塩層及び膜層で被覆された乾燥対照電極層が含まれる。

膜を必要とするカリウム、ナトリウム、 HCO_3^{\ominus} 及びその他のイオンの測定を目的とする電極の膜を対照電極上にロール被覆及び浸漬被覆のような手段により被覆することができる。

本発明に有用な型のイオン選択性膜について記載した特許及び文献には次のようなものがある。

- 米国特許第3, 562, 129号;
- 米国特許第3, 753, 887号;
- 米国特許第3, 856, 649号;
- 英国特許第1, 375, 446号;
- O.L.S. 2, 251, 287;
- W. E. モルフ、G. コール及びW. シモン、
「Reduction of the Anion

一般に塩とポリマーとを溶解するに過ぎる極性溶媒が満足のものである。従って水がポリビニルアルコール及びゼラチンのような親水性物質の好ましい溶媒である。

金属塩電解質層の厚さにより電極の特異的な応答が幾分決定されるので、層を薄く保つのが望ましい。約2 mm~約15 mmの範囲の厚さがあることがわかった。好ましい厚さは約3 mm~約7 mmの範囲である。電極応答性が臨界的でない場合、許容しうる厚さの範囲は前記範囲を外れてもよいことは当然である。

電極は、パレル電極のような限合溶液を含む慣用の電極中に前記対照電極を含んでいるか又は乾式操作電極の形状とすることができる（双方とも「Research Disclosure」#16113（第1613巻、1977年、9月）に記載されている）。溶液分析はたとえば、膜を有する電極体を含むパレル電極を用いて実施することができる。試料を膜と接触させ、そして対照電極を電極体に挿入する。

Interference in Neutral Carrier
Liquid-Membrane Electrodes
Responsive to Cations [Analytical
Letters] 誌、第7巻A1、第9~22頁
(1974年);

W. E. モルフ、D. アマン、E. ブレッチ及び
W. シモン、「Carrier Antiblotion and
Model Compounds as Components of Ion-
Sensitive Electrodes」

[Pure and Applied Chemistry] 誌、第36
巻A6、第421~439頁(1973年);

D. アマン、E. ブレッチ及びW. シモン、
「Sodium Ion-Selective Electrode
Based on a Neutral Carrier」

[Analytical Letters] 誌、第7巻A1、
第23~32頁(1974年);

R. W. キャトラル及びH. フレイザー、
[Analytical Chemistry]、43巻、
1905頁(1971年); 及び

H. ジュームス、G. カーマツ及びH. フ

レイザー、「Analytical Chemistry」44巻、856頁(1972年)。

この型の膜は周知である。かような膜には一般に、膜に選択性を付与するイオン泳動体と普通呼ばれるイオン担体又は分別体を分散含有する不活性疎水性バインダ又はマトリックスが含まれる。これらの膜にはイオン泳動体の担体溶液も含まれ膜中をイオンが十分動けるようにする。担体溶液は疎水性バインダの可置換としても働きうる。

これらバインダ、イオン担体及び担体溶液は、OL82, 722, 617等に記載のものとすることができる。イオン選択性電極は、銀/ハロゲン化銀電極をイオン泳動体含有組成物中に浸すことにより製造することができる。乾式操作電極は、個々の層を被覆、積層さなければ適用し(一つの層をもう一つの層上に)、平らな多層電極(フィルム電極)構造とすることができる。

電極のイオン選択性は、OL82, 722,

617等に記載されているように、対照溶液と試料溶液との間の電気的ポテンシャルの恒常的な差を測定することにより観察することができる。

タロリドイオン又はプロミドイオンのようなハライドイオンを検出する為の電極として用いる為に、対照電極をポリマー層でおおって他のハライドイオン、尿酸等による障害を減じることができる。このようなポリマーは特開55-89741号、USP4159411、USP4199412、ヨーロッパ特許出願第20005993号に記載されている。好ましい被覆には、アセチル含量が3.65~4.0重量%の酢酸セルロースが含まれる。

本発明の銀/ハロゲン化銀電極は特開52-142584、「Research Disclosure」*16113(1977年9月)、実開55-64759、特開55-20499などに開示されているイオン活量測定器具の固体電極(固体半電池または固体半電池)として用いるこ

とができる。

以下実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1.

銀を加熱ポット上に置き、 5×10^{-5} Torrの圧力下で加熱した。銀層の厚さが800 μ mになるまで加熱して真空蒸着によりポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの上に銀層を設けた。ついで得られた銀層付きのPETフィルムに20mmの間隔を置いて、5mm幅のフロンマスタMA-1(商品名、古藤産業株式会社製)をストライプ状に塗布して乾燥(常温放置)した。フロンマスタの塗布厚を次のように変化させた。

a: 1mm b: 2mm c: 5mm
d: 7mm e: 10mm f: 20mm
g: 50mm

このようにして5mm幅のフロンマスタ薄膜ストライプ2本が被覆された銀層付きPETフィルムを下記の組成のタロリド陰イオン含有液

化剤溶液に35℃で90秒間浸漬して、露出している銀層の表面を塩化銀に変換した。

室クロム酸カリウム	7g
塩酸(12N)	5g
水	1l

上記の如く酸化/塩化銀処理したフィルムを溶から取り出したのち乾燥した。

次に、フロンマスタ層の先端に、粘着テープをはりつけた後、この粘着テープを剝離するといずれの試料も粘着テープ毎にフロンマスタが連続して剝離した。然しこの際aとbのフィルムは塗布層の薄い部分で、又フロンマスタストライプ部において可視的反応、即ち、下に位置する銀との可視的な反応はみられず、フロンマスタ層が被覆されていない露出した部分の銀層の表面は塩化銀に変化した。こうしてAg/AgClからなる塩素イオン測定用電極が得られた。

実施例2~3.

フロンマスタの代りにフロンマスタMA-1B

又はMA60(いずれも商品名、古河産業株式会社製)を使用した以外は実施例1と同様に実験を繰返して、 $Ag/AgCl$ からなる塩素イオン測定用電極が得られた。

実施例4.

32mm 中で長さ50.0mmの銀/PETフィルムを使用し、フィルムの両端に5mm 中にフロンマスク層を連続して塗布(厚さ10 μ)した外は実施例1と同様に実験を行った。粘着テープによるフロンマスク層も連続的に50.0mmの長尺剥離が容易に出来、長尺の $Ag/AgCl$ 電極が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の銀/ハロゲン化銀電極の一実施態様の構成をその製造工程に着目して示した断面概念図である。この図では6個の銀/ハロゲン化銀電極が製造される工程が示されており、ハロゲン化銀層の上に直接、または電解質を含む層が設けられた上に、イオン選択層または測定対象イオン透過性の保護層が設けられて

後、図の中の一点鎖線によって切断されて、独立した6個の銀/ハロゲン化銀電極(11から16)が得られることを示している。

1: 支持体

2: 銀 層

3: レジストマスク層

4: ハロゲン化銀層

11~16: 銀/ハロゲン化銀電極

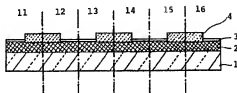
特許出願人

富士写真フイルム株式会社

代理人

菅理士 伊藤 正 郎

(ほか1名)



第 1 図